



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09156053 A**(43) Date of publication of application: **17 . 06 . 97**

(51) Int. Cl.

B32B 27/32
B32B 5/18
B32B 25/08
// C08K 5/10
C08K 5/20
C08L 23/02

(21) Application number: **08117363**(22) Date of filing: **13 . 05 . 96**

(30) Priority: **05 . 10 . 95 JP 07259115**
06 . 10 . 95 JP 07260225

(71) Applicant: **MITSUI PETROCHEM IND LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI KYOKO**
ITO YUICHI
UCHIYAMA AKIRA

**(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER LAMINATE AND
 AUTOMOTIVE TRIM/ INTERIOR PARTS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain automotive trims and interior parts of olefin resin with high antiscratch properties.

SOLUTION: This thermoplastic elastomer laminate consists of a skin layer composed of an olefin thermoplastic elastomer composition containing the components (A)-(C) described below, and a base material layer composed of a crosslinked foam or a base material layer composed of a crosslinked thermoplastic elastomer

containing a crystalline polyolefin resin and an olefin rubber, and automotive trims and interior parts are made of this thermoplastic elastomer laminate or a thermoplastic elastomer laminate with a laminate intermediate layer. (A) 20-85 pts.wt. of crystalline polyolefin resin, (B) 15-80 pts.wt. of styrene polymer block and isoprene polymer block, and (C) 0.1-10 pts.wt of at least, one type of component selected from silicone oil, ester of aliphatic alcohol and dicarboxylic acid or fatty acid, fluoropolymer and higher fatty acid amide.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-156053

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/32			B 3 2 B 27/32	E
5/18			5/18	
25/08			25/08	
// C 0 8 K 5/10	KEQ		C 0 8 K 5/10	KEQ
5/20	KEW		5/20	KEW
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 24 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-117363	(71) 出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月13日	(72) 発明者	小林 恭子 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-259115	(72) 発明者	伊藤 雄一 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)10月5日	(72) 発明者	内山 晃 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 柳原 成
(31) 優先権主張番号	特願平7-260225		
(32) 優先日	平7(1995)10月6日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー積層体および自動車内外装部品

(57) 【要約】

【課題】 オレフィン系樹脂を材料とし、耐傷付性に優れた自動車内外装部品を得る。

【解決手段】 下記成分(A)～(C)を含むオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、架橋ポリエチレン発泡体からなる基材層または結晶性ポリオレフィン樹脂とオレフィン系ゴムとを含有する架橋された熱可塑性エラストマーからなる基材層とから構成される熱可塑性エラストマー積層体、あるいはさらに中間層が積層された熱可塑性エラストマー積層体からなる自動車内外装部品。

(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂20～85重量部；(B) スチレン重合体ブロックと、イソプレン系重合体ブロック15～80重量部；(C) シリコーンオイル、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル、フッ素系ポリマーおよび高級脂肪酸アミドから選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I-①] (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂20～85重量部、

(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体15～80重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物[I-1]からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、

[II-①] (K) 架橋されていてもよいポリエチレン発泡体、または(L) 架橋されていてもよいポリプロピレン発泡体からなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項2】 [I-①] (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂20～85重量部、

(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体15～80重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物[I-1]からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、

[II-②] (M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または(N) 結晶性ポリオレフィン樹脂(p)とオレフィン系ゴム(q)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項3】 [I-①] (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂20～85重量部、(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、

2

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体15～80重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物[I-1]からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、

[II-①] (K) 架橋されていてもよいポリエチレン発泡体、または(L) 架橋されていてもよいポリプロピレン発泡体からなる基材層と、

[III-①] (M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または(N) 結晶性ポリオレフィン樹脂(p)とオレフィン系ゴム(q)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなり、表皮層[I-①]と基材層[II-①]との間に積層された中間層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項4】 オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物[I-1]は、成分(A)、(B)および(C)の他に、

(D) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック(c)、またはブタジエン重合体ブロック(d)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0～30重量部、

(E) オレフィン系ゴム0～40重量部、

(F) 軟化剤0～40重量部、ならびに(G) 充填剤0～40重量部からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有し〔成分(A)、(B)、(D)、(E)、

(F)および(G)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(A)、(B)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量に対する成分(A)、(B)、(D)および(E)の合計量の比率が100～40重量%であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項5】 オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物[I-1]が、全く架橋されていないことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項6】、オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕が、架橋されていることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項7】 〔I-②〕 (H) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) とオレフィン系ゴム (f) とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー10～80重量部、

(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック (b) とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体20～90重量部〔成分 (H) および (B) の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル (C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル (C2)、フッ素系ポリマー (C3) および高級脂肪酸アミド (C4) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0. 1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、
〔II-①〕 (K) 架橋されていてもよいポリエチレン発泡体、または (L) 架橋されていてもよいポリプロピレン発泡体からなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項8】 〔I-②〕 (H) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) とオレフィン系ゴム (f) とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー10～80重量部、

(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック (b) とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体20～90重量部〔成分 (H) および (B) の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル (C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル (C2)、フッ素系ポリマー (C3) および高級脂肪酸アミド (C4) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0. 1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、
〔II-②〕 (M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または

(N) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (p) とオレフィン系

ゴム (q) とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項9】 〔I-②〕 (H) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) とオレフィン系ゴム (f) とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー10～80重量部、

(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック (b) とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体20～90重量部〔成分 (H) および (B) の合計量は100重量部である〕、ならびに

(C) シリコンオイル (C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル (C2)、フッ素系ポリマー (C3) および高級脂肪酸アミド (C4) からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0. 1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、
〔II-①〕 (K) 架橋されていてもよいポリエチレン発泡体、または (L) 架橋されていてもよいポリプロピレン発泡体からなる基材層と、

〔III-①〕 (M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または (N) 結晶性ポリオレフィン樹脂 (p) とオレフィン系ゴム (q) とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなり、表皮層〔I-①〕と基材層〔II-①〕との間に積層された中間層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項10】 オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕は、成分 (H)、(B) および (C) の他に、

(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂0～50重量部、

(D) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック

(a) と、

イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソプレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック (c)、またはブタジエン重合体ブロック

(d) とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0～30重量部、

(E) オレフィン系ゴム0～40重量部、

(F) 軟化剤0～40重量部、ならびに (G) 充填剤0～40重量部からなる群から選ばれる少なくとも1種の

成分を含有し〔成分(H)、(B)、(A)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(H)、(B)、(A)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量に対する成分(H)、(B)、(A)、(D)および(E)の合計量の比率が100~40重量%であることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項11】 基材層側にポリオレフィン樹脂(Z)からなる骨材層が積層されていることを特徴とする請求項1ないし10のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項12】 骨材層となるポリオレフィン樹脂(Z)が所定形状に成形された骨材成形品に、予備加熱された表皮層と基材層とからなる積層体または表皮層と中間層と基材層とからなる積層体が、基材層と骨材層とが接触するように載置、熱成形して一体化されていることを特徴とする請求項11記載の熱可塑性エラストマー積層体。

【請求項13】 請求項1ないし12のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体からなることを特徴とする自動車内外装部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表皮層と基材層とから構成される熱可塑性エラストマー積層体、表皮層と中間層と基材層とから構成される熱可塑性エラストマー積層体、およびこれらの積層体からなる自動車内外装部品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車内装材には、塩化ビニル樹脂が広く用いられている。塩化ビニル樹脂を用いた自動車内装材は、表面がエンボス加工によりシボ付けされて皮革模様の有する塩化ビニル樹脂層に、ウレタン発泡体層および必要に応じて樹脂骨材層で順次裏打ちされた積層体として用いられている。しかしながら、このような積層体は、煩雑な工程を経て製造されている。また、塩化ビニル樹脂は、焼却時に有害なガスを発生するため、環境を汚染するという問題点がある。

【0003】そこで、本願発明者らは、特公平1-14023号公報において、簡略な工程で製造できるオレフィン系熱可塑性エラストマーの積層体を提案している。このオレフィン系熱可塑性エラストマーの積層体は、有機ペルオキシドを用いて動的に熱処理して得られたエチレン・ α -オレフィン系共重合体ゴムの部分的架橋物とポリオレフィン系樹脂とのブレンド体からなり、表面がエンボス加工された熱可塑性エラストマー層と、ポリエチレンまたはポリプロピレンの発泡体層とから構成されてなり、軽量でリサイクルが可能であり、塩化ビニル樹脂のように焼却時に有害なガスを発生しない。オレフィ

ン系熱可塑性エラストマーは、上記のような長所を有するため、近年、省エネルギー、省資源タイプの材料として、地球環境保護の観点からも広く使用されるようになってきている。

【0004】しかしながら、従来のオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる積層体は、塩化ビニル樹脂からなる積層体と比較して、耐傷付性が劣るという問題点があり、その改良が強く望まれている。

【0005】また自動車外装部品であるサイドプロテクションモールなどにも、塩化ビニル樹脂が広く用いられている。塩化ビニル樹脂は、耐傷付性に優れ、かつ安価であるため、自動車外装部品の用途には非常に好適な材料であるが、前記のように、塩化ビニル樹脂は焼却時に有害なガスを発生するため、環境を汚染するという問題点がある。

【0006】ところで、オレフィン系樹脂、オレフィン系熱可塑性エラストマーは軽量でリサイクルが容易であることから、省エネルギー、省資源タイプの材料として、自動車部品、工業機械部品、電気・電子部品、建材等に広く使用されている。

【0007】また近年、地球環境保護の観点から、焼却時に有害なガスを発生する塩化ビニル樹脂に代わって、有害なガスを発生しないオレフィン系樹脂あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーが使用されるようになってきている。

【0008】しかしながら、従来のオレフィン系樹脂あるいはオレフィン系熱可塑性エラストマーからなる成形体は、塩化ビニル樹脂からなる成形体と比較して、耐傷付性が劣るという問題点があり、その改良が強く望まれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、オレフィン系樹脂を材料とし、耐傷付性に優れ、軽量で、リサイクルが容易であり、しかも焼却しても有害なガスを発生しない熱可塑性エラストマー積層体、およびその積層体を用いた自動車内外装部品を提供することを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、耐傷付性に優れた熱可塑性エラストマー積層体および成形体を得るべく鋭意研究し、オレフィン系樹脂からなる基材層と、結晶性ポリオレフィン樹脂または熱可塑性エラストマー、および特定のスチレン系ブロック共重合体を特定の割合で含有する熱可塑性エラストマー組成物から形成される表皮層とからなる積層体、あるいはさらに中間層を有する積層体を調製したところ、軽量で、リサイクルが容易であり、しかも焼却しても有害なガスを発生せず、耐傷付性に優れた熱可塑性エラストマー積層体および自動車内外装部品が得られることを見出し、本発明を

完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は次の熱可塑性エラストマー積層体およびそれからなる自動車内外装部品である。

(1) 【I-①】 (A) 結晶性ポリオレフィン樹脂20～85重量部、(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソブレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体15～80重量部〔成分(A)および(B)の合計量は100重量部である〕、ならびに(C) シリコーンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-1】からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、【II-①】(K) 架橋されていてもよいポリエチレン発泡体、または(L) 架橋されていてもよいポリプロピレン発泡体からなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(2) 前記【I-①】の表皮層と、【II-②】(M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または(N) 結晶性ポリオレフィン樹脂(p)とオレフィン系ゴム(q)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなる基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(3) 前記【I-①】の表皮層と、前記【II-①】の基材層と、【III-①】(M) 結晶性ポリオレフィン樹脂、または(N) 結晶性ポリオレフィン樹脂(p)とオレフィン系ゴム(q)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマーからなり、表皮層【I-①】と基材層【II-①】との間に積層された中間層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(4) オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-1】は、成分(A)、(B)および(C)の他に、(D) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソブレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が30%以下である重合体または共重合体ブロック(c)、またはブタジエン重合体ブロック(d)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0～30重量部、(E) オレフィン系ゴム0～40重量部、(F) 軟化剤0～40重量部、ならびに(G) 充填剤0～40重量部からなる群から選ばれる

少なくとも1種の成分を含有し〔成分(A)、(B)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(A)、(B)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量に対する成分(A)、(B)、(D)および(E)の合計量の比率が100～40重量%であることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(5) オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-1】が、全く架橋されていないことを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(6) オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-1】が、架橋されていることを特徴とする上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(7) 【I-②】(H) 結晶性ポリオレフィン樹脂(e)とオレフィン系ゴム(f)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー10～80重量部、(B) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソブレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が40%以上である重合体または共重合体ブロック(b)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体20～90重量部〔成分(H)および(B)の合計量は100重量部である〕、ならびに(C) シリコーンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分0.1～10重量部を含有してなる部分的に架橋されていてもよいオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-2】からなるエンボス加工が施されていてもよい表皮層と、前記【II-①】の基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(8) 前記【I-②】の表皮層と、前記【II-②】の基材層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(9) 前記【I-②】の表皮層と、前記【II-①】の基材層と、前記【III-①】の中間層とから構成されていることを特徴とする熱可塑性エラストマー積層体。

(10) オレフィン系熱可塑性エラストマー組成物【I-2】は、成分(H)、(B)および(C)の他に、(A) 結晶性ポリオレフィン樹脂0～50重量部、(D) スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロックであって、全イソブレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量が30%以下である重合体また

は共重合体ブロック(c)、またはブタジエン重合体ブロック(d)とからなる水素添加されていてもよいブロック共重合体0~30重量部、(E)オレフィン系ゴム0~40重量部、(F)軟化剤0~40重量部、ならびに(G)充填剤0~40重量部からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有し〔成分(H)、(B)、(A)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量は100重量部である〕、かつ成分(H)、(B)、(A)、(D)、(E)、(F)および(G)の合計量に対する成分(H)、(B)、(A)、(D)および

(E)の合計量の比率が100~40重量%であることを特徴とする上記(7)ないし(9)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(11) 基材層側にポリオレフィン樹脂(Z)からなる骨材層が積層されていることを特徴とする上記(1)ないし(10)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(12) 骨材層となるポリオレフィン樹脂(Z)が所定形状に成形された骨材成形品に、予備加熱された表皮層と基材層とからなる積層体または表皮層と中間層と基材層とからなる積層体が、基材層と骨材層とが接触するように載置、熱成形して一体化されていることを特徴とする上記(11)記載の熱可塑性エラストマー積層体。

(13) 上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の熱可塑性エラストマー積層体からなることを特徴とする自動車内外装部品。

【0012】《表皮層》本発明の熱可塑性エラストマー積層体を構成する表皮層は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ならびにシリコンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕(以下、第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕という場合がある)、あるいは熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、ならびにシリコンオイル(C1)、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有するオレフィン系熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕(以下、第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕という場合がある)からなる。

【0013】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕には、上記必須成分の他に、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分が含有されていてもよい。また第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕には、上記必須成分の他に、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロッ

ク共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分が含有されていてもよい。

【0014】《結晶性ポリオレフィン樹脂(A)》本発明で用いる結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、炭素原子数2~20の α -オレフィンの単独重合体または共重合体があげられる。結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の具体的な例としては、以下のような重合体または共重合体などがあげられる。

(1) エチレン単独重合体(製法は、低圧法、高圧法のいずれでもよい)

(2) エチレンと、10モル%以下の他の α -オレフィンまたは酢酸ビニル、エチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体

(3) プロピレン単独重合体

(4) プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(5) プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体

(6) 1-ブテン単独重合体

(7) 1-ブテンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

(8) 4-メチル-1-ペンテン単独重合体

(9) 4-メチル-1-ペンテンと20モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体

【0015】上記の α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。上記の結晶性ポリオレフィン樹脂の中では、プロピレン単独重合体、およびプロピレンを主成分としたプロピレン・ α -オレフィン共重合体が特に好ましい。上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

【0016】結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、メルトフローレート(MFR;ASTMD 1238、230℃、2.16kg荷重)が好ましくは0.01~100g/10分、さらに好ましくは0.3~70g/10分の範囲にある。また結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は、X線法により求めた結晶化度が通常5~100%、好ましくは20~80%の範囲にある。

【0017】本発明に係る表皮層を構成する第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕においては、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は必須成分であり、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して20~85重量部、好ましくは30~75重量部、さらに好ましくは35~70重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場

11

合がある。

【0018】また、本発明に係る表皮層を構成する第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕においては、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)は任意成分であり、熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0~50重量部、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは10~40重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(A)、(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0019】結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに、耐熱性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0020】《ブロック共重合体(B)》本発明で用いるブロック共重合体(B)は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、特定のイソプレン重合体または特定のイソプレン・ブタジエン共重合体からなるブロック(b)とからなり、水素添加されていてもよい。

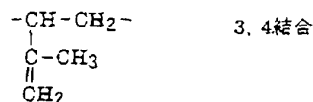
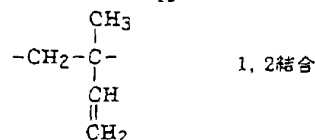
【0021】上記ブロック(a)を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体である。スチレンの誘導体としては、具体的にはα-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどがあげられる。ブロック(a)を構成する重合体成分としては、スチレン、α-メチルスチレンが好ましい。

【0022】上記ブロック(b)を構成する重合体または共重合体は、イソプレン重合体またはイソプレン・ブタジエン共重合体であって、下記に示すイソプレン単位全体に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上、好ましくは45%以上である。

【0023】

【化1】

12



【0024】本発明において、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が40%以上であるとき、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕を得ることができる。

【0025】ブロック共重合体(B)におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)の割合は、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~45重量%の範囲である。すなわち、上記のイソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(b)の割合は、好ましくは95~50重量%、さらに好ましくは90~55重量%の範囲である。

【0026】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体(B)が好ましい。水素添加されたブロック共重合体(B)を用いると、耐候性及び耐熱性により優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0027】本発明で用いるブロック共重合体(B)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重、以下同じ)は、好ましくは0.01~30g/10分、さらに好ましくは0.01~10g/10分の範囲にある。メルトフローレートが上記のような範囲にあるブロック共重合体(B)を用いると、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0028】本発明で用いるブロック共重合体(B)の形態としては、ブロック(a)-ブロック(b)-ブロック(a)の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0029】このようなブロック共重合体(B)は、たとえば以下のような方法により製造することができる。

(1) アルキルリチウム化合物を開始剤としてスチレンまたはその誘導体、イソプレンまたはイソプレン・ブタジエン混合物を逐次重合させる方法。

(2) スチレンまたはその誘導体、次いでイソプレンまたはイソプレン・ブタジエン混合物を重合し、これをカップリング剤によりカップリングする方法。

(3) ジリチウム化合物を開始剤としてイソプレンまた

はイソブレン・ブタジエン混合物、次いでスチレンまたはその誘導体を逐次重合させる方法。上記ブロック共重合体(B)の製造方法の詳細は、たとえば特開平2-300250号公報に記載されている。

【0030】また、上記のような方法により得られたブロック共重合体(B)に水添処理を行えば、水素添加されたブロック共重合体(B)が得られる。水添されるブロックは、イソブレン重合体ブロックまたはイソブレン・ブタジエン共重合体ブロック(b)である。

【0031】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物[I-1]においては、ブロック共重合体

(B)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して15~80重量部、好ましくは25~70重量部、さらに好ましくは30~65重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、

(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0032】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物[I-2]においては、ブロック共重合体(B)は、熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して20~90重量部、好ましくは20~70重量部、さらに好ましくは25~65重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(A)、(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0033】ブロック共重合体(B)を上記のような割合で用いると、耐熱性に優れるとともに耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物[I-1]、[I-2]が得られる。

【0034】《シリコーンオイル(C1)、エステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)、高級脂肪酸アミド(C4)》本発明において用いるシリコーンオイル(C1)としては、具体的にはジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、フルオロシリコーンオイル、テトラメチルテトラフェニルトリシロキサン、変性シリコーン油などがあげられる。これらの中ではジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイルが好ましい。

【0035】このシリコーンオイル(C1)の動粘度[JIS K 2283、25℃]は10~30,000cSt、好ましくは50~10,000cSt、さらに好ましくは100~5,000cStの範囲である。

【0036】本発明において用いるエステル(C2)は、脂肪酸アルコールと、ジカルボン酸または脂肪酸とのエステルである。このようなエステル(C2)として

は、具体的にはセチルアルコールと酢酸とのエステル、セチルアルコールとプロピオン酸とのエステル、セチルアルコールと酪酸とのエステル、牛脂アルコールと酢酸とのエステル、牛脂アルコールとプロピオン酸とのエステル、牛脂アルコールと酪酸とのエステル、ステアリンアルコールと酢酸とのエステル、ステアリンアルコールとプロピオン酸とのエステル、ステアリンアルコールと酪酸とのエステル、ジステアリンアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、1,2-水酸化ステアレート、グリセリントリステアレート、トリメチロールプロパントリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ブチルステアレート、イソブチルステアレート、ステアリン酸エステル、オレイン酸エステル、ベヘン酸エステル、カルシウムソープ含有エステル、イソトリデシルステアレート、セチルパルミテート、セチルステアレート、ステアリンステアレート、ベヘニルベヘネート、モンタン酸エチレンブリーコールエステル、モンタン酸グリセリンエステル、モンタン酸ペンタエリスリトールエステル、カルシウム含有モンタン酸エステルなどがあげられる。これらの中ではジステアリンアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノオレート、グリセリンモノステアレート、ステアリン酸エステル、モンタン酸グリセリンエステルが好ましく、特にジステアリンアルコールとフタル酸とのエステル、グリセリンモノステアレート、モンタン酸グリセリンエステルが好ましい。

【0037】本発明において用いるフッ素系ポリマー(C3)としては、具体的にはポリテトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド共重合体などがあげられる。これらの中ではポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

【0038】本発明において用いる高級脂肪酸アミド(C4)としては、具体的にはラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド；エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ブラシジン酸アミド、エライジン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド；メチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド等のビス脂肪酸アミドなどがあげられる。これらの中ではエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミドが好ましい。

【0039】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物[I-1]においては、上記のシリコーンオイル(C1)、エステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0.1~

10重量部、好ましくは0.2～5重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0040】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕においては、上記のシリコンオイル(C1)、エステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分は、熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.2～5重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(A)、(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0041】上記のようなシリコンオイル(C1)、エステル(C2)、フッ素系ポリマー(C3)または高級脂肪酸アミド(C4)を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れた熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕を得ることができる。

【0042】《ブロック共重合体(D)》本発明において用いるブロック共重合体(D)は、スチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)と、特定のイソプレン重合体または特定のイソプレン・ブタジエン共重合体からなるブロック(c)、あるいはブタジエン重合体ブロック(d)とからなり、水素添加されていてもよい。

【0043】上記ブロック(a)を構成する重合体成分は、スチレンまたはその誘導体であり、上記ブロック共重合体(B)の項で例示した化合物と同じ化合物があげられる。ブロック(a)を構成する重合体成分としては、スチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0044】上記ブロック(c)を構成する重合体または共重合体は、イソプレン重合体またはイソプレン・ブタジエン共重合体であって、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下、好ましくは25%以下である。本発明において、全イソプレン単位に対する1,2-位および3,4-位で結合しているイソプレン単位含有量が30%以下であるとき、良好な外観を有する成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕を得ることができる。

【0045】本発明で用いるブロック共重合体(D)は、ブロック(a)とブロック(c)とからなっているもよいし、またブロック(a)とブタジエン重合体からなるブロック(d)とからなっているもよい。

【0046】ブロック共重合体(D)におけるスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック(a)の割合は、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～45

重量%の範囲である。すなわち、上記のイソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(c)、またはブタジエン重合体ブロック(d)の割合は、好ましくは95～50重量%、さらに好ましくは90～55重量%の範囲である。

【0047】本発明においては、水素添加されたブロック共重合体(D)が好ましい。水素添加されたブロック共重合体(D)を用いると、耐候性と耐熱性により優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0048】本発明で用いるブロック共重合体(D)のメルトフローレート(MFR; ASTM D 1238, 230℃, 2.16kg荷重)は、好ましくは0.01～100g/10分、さらに好ましくは0.01～50g/10分の範囲にある。メルトフローレートが上記のような範囲にあるブロック共重合体(D)を用いると、耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0049】本発明で用いるブロック共重合体(D)のブロック形態としては、ブロック(a)-ブロック(c)または(d)-ブロック(a)の形態が最も好ましいが、これに限られるものではない。

【0050】このような水素添加されていてもよいブロック共重合体(D)は、たとえば上述したようなブロック共重合体(B)の製造方法と同様の方法により製造することができる。なお、水素添加されたブロック共重合体(D)を調製する際に、水添されるブロックは、イソプレン重合体ブロックまたはイソプレン・ブタジエン共重合体ブロック(c)、あるいはブタジエン重合体ブロック(d)である。

【0051】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕においては、ブロック共重合体(D)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは5～20重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0052】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕においては、ブロック共重合体(D)は、熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)、充填剤(G)の合計量100重量部に対して0～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは5～20重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(A)、(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

ある。

【0053】ブロック共重合体(D)を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに、外観に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。

【0054】《オレフィン系ゴム(E)》本発明において用いるオレフィン系ゴム(E)としては、炭素原子数2~20の α -オレフィン含量が50モル%以上の無定形ランダムな弾性共重合体があげられる。このような無定形ランダムな弾性共重合体としては、2種以上の α -オレフィンからなる α -オレフィン共重合体、2種以上の α -オレフィンと非共役ジエンとからなる α -オレフィン・非共役ジエン共重合体などがあり、具体的には以下のようなゴムなどがあげられる。

【0055】(1) エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

〔エチレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10~50/50〕

(2) エチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム

〔エチレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10~50/50〕

(3) プロピレン・ α -オレフィン共重合体ゴム

〔プロピレン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10~50/50〕

(4) ブテン・ α -オレフィン共重合体ゴム

〔ブテン/ α -オレフィン(モル比)=約90/10~50/50〕

上記 α -オレフィンとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどがあげられる。

【0056】上記非共役ジエンとしては、具体的にはジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネンなどがあげられる。このような非共役ジエンが共重合している上記(2)のエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムのヨウ素価は25以下が好ましい。上記(1)~(4)の共重合体ゴムのムーニー粘度〔ML₁₊₄(100℃)〕は10~250であり、特に30~150が好ましい。

【0057】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕においては、オレフィン系ゴム

(E)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0~40重量部、好ましくは1~35重量部、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0058】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕においては、オレフィン系ゴム(E)は、熱可塑性エラストマー(H)、ブロック共重合体(B)、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0~40重量部、好ましくは1~35重量部、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(A)、(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0059】オレフィン系ゴム(E)を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに柔軟性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕、〔I-2〕が得られる。また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、オレフィン系ゴム(E)と、オレフィン系ゴム(E)以外のゴム、たとえばスチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ニトリルゴム(NBR)、天然ゴム(NR)、ブチルゴム(IIR)等のジエン系ゴム、SEBS、ポリイソブチレンゴムなどを組合わせて用いることもできる。

【0060】《軟化剤(F)》本発明において用いる軟化剤(F)としては、通常ゴムに使用される軟化剤が適当であり、具体的にはプロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系物質；コールタール、コールタールピッチ等のコールタール類；ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油；トール油、蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類、リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-水酸化ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸、エルカ酸等の脂肪酸またはその金属塩；石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子；ジオクチルフタレート、ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケート等のエステル系可塑剤；その他マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエンまたはその変性物あるいは水添物、液状チオコールなどがあげられる。

【0061】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物〔I-1〕においては、軟化剤(F)は、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体(B)、ブロック共重合体(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)および充填剤(G)の合計量100重量部に対して0~40重量部、好ましくは1~35重量部、さらに好ましくは5~30重量部の割合で用いる。ただし、上記成分(D)、(E)、(F)および(G)は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。

【0062】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物〔I-2〕においては、軟化剤(F)

は、熱可塑性エラストマー (H)、ブロック共重合体 (B)、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、ブロック共重合体 (D)、オレフィン系ゴム (E)、軟化剤 (F) および充填剤 (G) の合計量 100 重量部に対して 0~40 重量部、好ましくは 1~35 重量部、さらに好ましくは 5~30 重量部の割合で用いる。ただし、上記成分 (A)、(D)、(E)、(F) および (G) は任意成分であるので、これらの成分は 0 重量部となる場合がある。

【0063】軟化剤 (F) を上記のような割合で用いると、成形時の流動性に優れた熱可塑性エラストマー組成物 [I-1]、[I-2] が得られる。この熱可塑性エラストマー組成物 [I-1]、[I-2] からなる成形品は、耐傷付性が良好である。

【0064】《充填剤 (G)》本発明において用いる充填剤 (G) としては、通常ゴムに使用される充填剤が適当であり、具体的には炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、けいそう土、雲母粉、アスベスト、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二硫化モリブデン、ガラス繊維、ガラス球、シラスパルーン、グラファイト、アルミナなどがあげられる。

【0065】本発明で用いる第 1 の熱可塑性エラストマー組成物 [I-1] においては、充填剤 (G) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、ブロック共重合体 (B)、ブロック共重合体 (D)、オレフィン系ゴム (E)、軟化剤 (F) および充填剤 (G) の合計量 100 重量部に対して 0~40 重量部、好ましくは 1~35 重量部、さらに好ましくは 1~30 重量部の割合で用いる。ただし、上記成分 (D)、(E)、(F) および (G) は任意成分であるので、これらの成分は 0 重量部となる場合がある。

【0066】また、本発明で用いる第 2 の熱可塑性エラストマー組成物 [I-2] においては、充填剤 (G) は、熱可塑性エラストマー (H)、ブロック共重合体 (B)、結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)、ブロック共重合体 (D)、オレフィン系ゴム (E)、軟化剤 (F) および充填剤 (G) の合計量 100 重量部に対して 0~40 重量部、好ましくは 1~35 重量部、さらに好ましくは 1~30 重量部の割合で用いる。ただし、上記成分 (A)、(D)、(E)、(F) および (G) は任意成分であるので、これらの成分は 0 重量部となる場合がある。

【0067】充填剤 (G) を上記のような割合で用いると、成形時の流動性に優れた熱可塑性エラストマー組成物 [I-1]、[I-2] が得られる。この熱可塑性エラストマー組成物 [I-1]、[I-2] からなる成形品は、耐傷付性が良好である。

【0068】《熱可塑性エラストマー (H)》本発明において用いる熱可塑性エラストマー (H) は、結晶性ポ

リオレフィン樹脂 (e) とオレフィン系ゴム (f) とから構成されている。上記結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) としては、前記結晶性ポリオレフィン樹脂 (A) などを用いることができる。

【0069】熱可塑性エラストマー (H) においては、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) およびオレフィン系ゴム (f) の合計量 100 重量部に対して 10~90 重量部、好ましくは 10~80 重量部、さらに好ましくは 20~70 重量部の割合で用いる。結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) を上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに耐熱性に優れた成形体を提供し得る、成形性に優れた熱可塑性エラストマー組成物 [I-2] が得られる。

【0070】上記オレフィン系ゴム (f) としては、前述のオレフィン系ゴム (D) などを用いることができる。オレフィン系ゴム (f) は、熱可塑性エラストマー (H) 中において、部分的に架橋された状態、または完全に架橋された状態で存在している。本発明では、オレフィン系ゴム (f) が部分的に架橋された状態にあることが好ましい。

【0071】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、オレフィン系ゴム (f) とオレフィン系ゴム (f) 以外のゴムとを組合わせて用いることもできる。このようなオレフィン系ゴム (f) 以外のゴムとしては、たとえばスチレン・ブタジエンゴム (SBR)、ニトリルゴム (NBR)、天然ゴム (NR)、ブチルゴム (IIR) 等のジエン系ゴム、SEBS、ポリイソブチレンゴムなどがあげられる。

【0072】熱可塑性エラストマー (H) においては、オレフィン系ゴム (f) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) およびオレフィン系ゴム (f) の合計量 100 重量部に対して 10~90 重量部、好ましくは 20~90 重量部、さらに好ましくは 30~80 重量部の割合で用いる。

【0073】また、オレフィン系ゴム (f) とオレフィン系ゴム (f) 以外のゴムとを組合せて用いる場合には、オレフィン系ゴム (f) 以外のゴムは、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) およびオレフィン系ゴム (f) の合計量 100 重量部に対して 40 重量部以下、好ましくは 5~20 重量部の割合で用いる。

【0074】オレフィン系ゴム (f) またはオレフィン系ゴム (f) 以外のゴムを上記のような割合で用いると、耐傷付性に優れるとともに柔軟性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物 [I-2] が得られる。本発明で用いる熱可塑性エラストマー (H) には、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加物を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0075】本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラ

ストマー (H) は、結晶性ポリプロピレン樹脂と、エチレン・ α -オレフィン共重合体ゴムまたはエチレン・ α -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴムとからなり、熱可塑性エラストマー (H) 中において、これらの成分が部分架橋された状態で存在し、かつ結晶性ポリプロピレン樹脂とオレフィン系ゴムとの重量配合比 (結晶性ポリプロピレン樹脂/オレフィン系ゴムが70/30~10/90の範囲内にある。

【0076】本発明で好ましく用いられる熱可塑性エラストマー (H) のより具体的な例としては、結晶性ポリプロピレン樹脂70~10重量部と、オレフィン系ゴム (f) としてエチレン・プロピレン共重合体ゴムまたはエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム30~90重量部 [結晶性ポリプロピレン樹脂およびオレフィン系ゴム (f) の合計量は100重量部とする] と、オレフィン系ゴム (f) 以外のゴム5~100重量部および/または鉱物油系軟化剤5~100重量部とからなり、オレフィン系ゴム (f) が部分的に架橋されている熱可塑性エラストマーがあげられる。

【0077】本発明で用いる熱可塑性エラストマー (H) は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) とオレフィン系ゴム (f) とを含有するブレンド物を、有機過酸化物の存在下で動的に熱処理することにより得ることができる。

【0078】上記有機過酸化物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。

【0079】これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ- (tert-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3, 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼン、1, 1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレートが好ましく、中でも1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシ) イソプロピルベンゼンが最も

好ましい。

【0080】本発明においては、有機過酸化物は、結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) およびオレフィン系ゴム (f) の合計量100重量%に対して0.05~3重量%、好ましくは0.1~1重量%の割合で用いる。

【0081】本発明においては、上記有機過酸化物による部分架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ架橋用助剤;あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。

【0082】上記のような化合物を用いることにより、均一かつ緩やかな架橋反応が期待できる。特に、本発明においては、ジビニルベンゼンが最も好ましい。ジビニルベンゼンは取扱い易く、上記の被架橋処理物の主成分である結晶性ポリオレフィン樹脂 (e) およびオレフィン系ゴム (f) との相溶性が良好であり、かつ有機過酸化物を可溶化する作用を有し、有機過酸化物の分散剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性とのバランスのとれた熱可塑性エラストマー (H) が得られる。

【0083】本発明においては、上記のような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーは、上記の被架橋処理物全体に対して0.1~3重量%、特に0.3~2重量%の割合で用いるのが好ましい。架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合割合が上記範囲にあると、得られる熱可塑性エラストマー (H) は、架橋助剤および多官能性ビニルモノマーがエラストマー中に未反応のモノマーとして残存することがないため、加工成形の際に熱履歴による物性の変化が生じることがなく、しかも流動性に優れている。

【0084】上記の「動的に熱処理する」とは、上記のような各成分を融解状態で混練することをいう。動的な熱処理は、ミキシングロール、インテンシブミキサー (たとえばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸または二軸押出機などの混練装置を用いて行われるが、非開放型の混練装置中で行うことが好ましい。また、動的な熱処理は、窒素等の不活性ガス中で行うことが好ましい。

【0085】また混練は、使用する有機ペルオキシドの半減期が1分未満となる温度で行うのが望ましい。混練温度は、通常150~280℃、好ましくは170~2

40℃であり、混練時間は1～20分間、好ましくは1～5分間である。また、混練の際に加えられる剪断力は、通常、剪断速度で $10 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 、好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ sec}^{-1}$ の範囲内で決定される。

【0086】上記のようにしてオレフィン系ゴム（f）が部分的に、または完全に架橋された熱可塑性エラストマー（H）を得ることができる。ここに、「部分的に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量（シクロヘキサン不溶解分）が、たとえば10%以上、特に20%以上97%未満である場合をいう。本発明においては、ゲル含量が30%以上であることが好ましい。また「完全に架橋された」とは、下記の方法で測定したゲル含量（シクロヘキサン不溶解分）が98%以上100%である場合をいう。上記範囲にある熱可塑性エラストマー（H）を用いると、得られる熱可塑性エラストマー組成物【I-2】は成形時の流動性が良好であり、機械強度および耐熱性に優れた成形体を提供することができる。

【0087】〔ゲル含量（シクロヘキサン不溶解分）の測定法〕熱可塑性エラストマー（H）の試料を約100mg秤量して0.5mm×0.5mm×0.5mmの細片に裁断した後、得られた細片を密閉容器中にて30mlのシクロヘキサンに23℃で48時間浸漬する。次に、この試料を濾紙上に取り出し、室温にて72時間以上恒量になるまで乾燥する。この乾燥残渣の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分（繊維状フィラー、充填剤、顔料等）の重量を減じた値を、「補正された最終重量（Y）」とする。

【0088】一方、試料の重量からポリマー成分以外のシクロヘキサン可溶性成分（たとえば軟化剤）の重量およびポリマー成分以外のシクロヘキサン不溶性成分（繊維状フィラー、充填剤、顔料等）の重量を減じた値を、「補正された初期重量（X）」とする。ここに、ゲル含量（シクロヘキサン不溶解分）は、次式により求められる。

$$\text{【数1】ゲル含量〔重量\%〕} = \left[\frac{\text{補正された最終重量 (Y)}}{\text{補正された初期重量 (X)}} \right] \times 100$$

【0089】本発明においては、熱可塑性エラストマー（H）は、熱可塑性エラストマー（H）、ブロック共重合体（B）、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）、ブロック共重合体（D）、オレフィン系ゴム（E）、軟化剤（F）および充填剤（G）の合計量100重量部に対して10～80重量部、好ましくは30～80重量部、さらに好ましくは35～75重量部の割合で用いる。ただし、上記成分（A）、（D）、（E）、（F）および（G）は任意成分であるので、これらの成分は0重量部となる場合がある。熱可塑性エラストマー（H）を上記のような割合で用いると、耐熱性に優れるとともに耐傷付性に優れた成形体を提供し得る熱可塑性エラストマー組成物【I-2】が得られる。

【0090】《その他の成分》本発明においては、第1または第2の熱可塑性エラストマー組成物中【I-1】、【I-2】に、本発明の目的を損なわない範囲で、必要に応じて、公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤、帯電防止剤、金属セッケン、ワックス等の滑剤などの添加剤を添加することができる。公知の耐熱安定剤、老化防止剤、耐候安定剤としては、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系安定剤などがあげられる。

10 【0091】《熱可塑性エラストマー組成物【I-1】、【I-2】》本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物【I-1】においては、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）、ブロック共重合体（B）、ブロック共重合体（D）、オレフィン系ゴム（E）、軟化剤（F）および充填剤（G）の合計量に対する重合体成分、すなわち結晶性ポリオレフィン樹脂（A）、ブロック共重合体（B）、ブロック共重合体（D）およびオレフィン系ゴム（E）の合計量の比率は100～40重量%、好ましくは100～50重量%である。

20 【0092】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物【I-2】においては、熱可塑性エラストマー（H）、ブロック共重合体（B）、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）、ブロック共重合体（D）、オレフィン系ゴム（E）、軟化剤（F）および充填剤（G）の合計量に対する重合体成分、すなわち熱可塑性エラストマー（H）、ブロック共重合体（B）、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）、ブロック共重合体（D）およびオレフィン系ゴム（E）の合計量の比率は100～40重量%、好ましくは100～50重量%である。

30 【0093】《熱可塑性エラストマー組成物【I-1】、【I-2】の調製》本発明に係る表皮層を構成する第1の熱可塑性エラストマー組成物【I-1】は、結晶性ポリオレフィン樹脂（A）と、ブロック共重合体（B）と、シリコーンオイル（C1）、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂肪酸とのエステル（C2）、フッ素系ポリマー（C3）および高級脂肪酸アミド（C4）からなる群から選ばれる少なくとも1種の成分と、さらに必要に応じて、ブロック共重合体（D）、オレフィン系ゴム（E）、軟化剤（F）または充填剤（G）を、上述した特定の割合で配合し、有機過酸化物の不存在下あるいは存在下で動的な熱処理を行うことにより調製することができる。

【0094】本発明で用いる第1の熱可塑性エラストマー組成物【I-1】における「部分的に架橋された」および「完全に架橋された」の定義は、熱可塑性エラストマー（H）の説明で前述した通りである。

40 【0095】また、本発明で用いる第2の熱可塑性エラストマー組成物【I-2】は、熱可塑性エラストマー（H）と、ブロック共重合体（B）と、シリコーンオイル（C1）、脂肪族アルコールとジカルボン酸または脂

肪酸とのエステル(C2)、フッ素系ポリマー(G3)および高級脂肪酸アミド(C4)からなる群から選ばれた少なくとも1種の成分と、さらに必要に応じて、結晶性ポリオレフィン樹脂(A)、ブロック共重合体

(D)、オレフィン系ゴム(E)、軟化剤(F)または充填剤(G)を、上述した特定の割合で配合し、有機過酸化物の存在下で動的な熱処理を行うことにより調製することができる。

【0096】上記の動的な熱処理の方法としては、熱可塑性エラストマー(H)の調製で上述した動的な熱処理の方法が望ましい。

【0097】《基材層》本発明の熱可塑性エラストマー積層体を構成する基材層は、ポリエチレンまたはポリプロピレンの発泡体(KまたはL)、好ましくはポリエチレンまたはポリプロピレンの架橋発泡体からなるか、あるいは結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または結晶性ポリオレフィン樹脂(p)とオレフィン系ゴム(q)とを含有してなる部分的ないし完全に架橋された熱可塑性エラストマー(N)からなる。

【0098】上記架橋発泡体(KまたはL)は、ポリエチレンまたはポリプロピレン、膨張剤および架橋剤を含む混合物を、この混合物の軟化点以上の温度で加熱することにより製造することができる。上記膨張剤としては、たとえばアゾビス(ホルムアミド)、ジアゾアミノベンゼン、N, N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソテレフタルイミド、P, P'-オキシビス(ベンゼンスルホニルセミカルバジド)、アゾビス(イソブチロニトリル)、P, P'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、P, P'-ジフェニルビス(スルホニルヒドラジド)、ベンゼンスルホニルヒドラジド、m-ベンゼンビス(スルホニルヒドラジド)、モノクロロトリフルオロメタン、モノクロロジフルオロメタン、ブタン、ペンタン、ヘキサンなどがあげられる。

【0099】上記架橋剤としては、たとえば1, 7-ヘプタンビス(スルホンアザイド)、1, 11-ウンデカンビス(スルホンアザイド)、1, 12-ドデカンビス(スルホンアザイド)、1, 9, 18-オクタデカントリス(スルホンアザイド)、ポリ(エチレンスルホンアザイド)、1, 3-ベンゼンビス(スルホンアザイド)、1-オクチル-2, 4, 6-ベンゼントリス(スルホンアザイド)、4, 4'-ジフェニルメタンビス(スルホンアザイド)、4, 4'-ジフェニルジサルファイドビス(スルホンアザイド)等のポリ(スルホンアザイド)化合物; n-オクタデシルアジドホーメート、テトラメチレンビス(アジドホーメート)、フェニルアジドホーメート、2, 2-イソプロピリデンビス(P, P'-フェニルアジドホーメート)、2, 2'-オキシジエチルビス(アジドホーメート)、2, 2'-エチレンジオキシジエチルビス(アジドホー

ート)、2, 2'-チオジエチルビス(アジドホーメート)等のアジドホーメート化合物; m-フェニレンジアザイド、2, 4, 6-トリアジドベンゼン、4, 4'-ジアジドフェニルアミン等の芳香族ポリアザイド化合物などがあげられる。

【0100】架橋発泡体の製造方法は、たとえば特公昭39-25500号公報、同40-25351号公報および同40-25352号公報などに詳細に記載されている。また放射線により架橋した架橋発泡体を使用することもできる。また架橋発泡体としては市販品をそのまま使用することもできる。これらの発泡体は、本発明の熱可塑性エラストマー積層体を自動車内装材として用いる場合、約10~50倍程度の発泡倍率であることが望ましい。

【0101】本発明の熱可塑性エラストマー積層体の基材層を形成する結晶性ポリオレフィン樹脂(M)は、前述した結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を、好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。その他にも、結晶性ポリオレフィン樹脂(M)としては、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10~40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリエチレン; 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が10~40 dl/gの範囲にある超高分子量ポリエチレン15~40重量%と、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5 dl/gの範囲にあるポリエチレン60~85重量%からなり、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が3.5~8.3 dl/gの範囲にある超高分子量ポリエチレン組成物などがあげられる。結晶性ポリオレフィン樹脂(M)は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0102】また基材層を形成する熱可塑性エラストマー(N)は、前述した熱可塑性エラストマー(H)を、好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。すなわち、熱可塑性エラストマー(N)は結晶性ポリオレフィン樹脂(p)およびオレフィン系ゴム(q)から構成されるが、これらは熱可塑性エラストマー(H)を構成する結晶性ポリオレフィン樹脂(e)およびオレフィン系ゴム(f)を好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。また結晶性ポリオレフィン樹脂(p)としては、前記結晶性ポリオレフィン樹脂(M)と同じものがあげられる。また、熱可塑性エラストマー(H)における任意成分、調製法もすべて熱可塑性エラストマー(N)に適用される。

【0103】基材層を形成する結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)には、必要に応じて、鉱物油系軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤などの添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

【0104】《中間層》本発明の熱可塑性エラストマー積層体の中間層を形成する結晶性ポリオレフィン樹脂(M)は、前述した結晶性ポリオレフィン樹脂(A)を、好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。結晶性ポリオレフィン樹脂(M)は、1種単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0105】また熱可塑性エラストマー(N)は、前述した熱可塑性エラストマー(H)を、好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。すなわち、熱可塑性エラストマー(N)は結晶性ポリオレフィン樹脂

(p)およびオレフィン系ゴム(q)から構成されるが、これらは熱可塑性エラストマー(H)を構成する結晶性ポリオレフィン樹脂(e)およびオレフィン系ゴム(f)を好ましい態様を含めてそのまま適用することができる。また、熱可塑性エラストマー(H)における任意成分、調製法もすべて熱可塑性エラストマー(N)に適用される。本発明では、上記のような結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)により中間層を形成する。

【0106】《骨材層》本発明の熱可塑性エラストマー積層体には、形状保持性(剛性)を付与する目的で、基材層側に骨材層を設けてもよい。この骨材層を形成する樹脂としてはポリオレフィン樹脂(Z)、好ましくは結晶性のポリオレフィン樹脂(Z)などが使用できる。結晶性のポリオレフィン樹脂(Z)としては、前記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)と同様の重合体または共重合体があげられる。前記結晶性ポリオレフィン樹脂(A)の中では、プロピレン単独重合体、プロピレンと10モル%以下の他の α -オレフィンとのランダム共重合体、プロピレンと30モル%以下の他の α -オレフィンとのブロック共重合体が好ましい。結晶性のポリオレフィン樹脂(Z)は単独で、あるいは組合わせて用いることができる。

【0107】骨材層を成形するのに用いるポリオレフィン樹脂(Z)中には、要求される物性を損なわない範囲において、あるいは物性をさらに改善する目的で、木粉、繊維片、無機充填剤などを混合することができる。これらのポリオレフィン樹脂骨材は、たとえば一般にレジンボード、プラスチックダンボール、レジンフェルトなどの状態で所定形状に成形される。

【0108】骨材層としては、ポリオレフィン樹脂(Z)が所定形状に成形された骨材成形品に、予備加熱された表皮層と基材層とからなる積層体または表皮層と中間層と基材層とからなる積層体を、基材層と骨材層とが接触するように載置、熱成形して一体化されているのが好ましい。

【0109】《熱可塑性エラストマー積層体、自動車内装部品》本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、前記表皮層および基材層、または表皮層、中間層および基材

層から構成されるものであり、基材層側にはさらに前記骨材層が積層されていてもよい。また表皮層表面にはエンボス加工が施されていてもよい。

【0110】熱可塑性エラストマー積層体が前記表皮層および基材層から構成される場合、熱可塑性エラストマー組成物(I-1)または(I-2)からなる表皮層と、ポリエチレン発泡体(K)またはポリプロピレン発泡体(L)からなる基材層(II-①)、あるいは結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)からなる基材層(II-②)とを積層する。

【0111】熱可塑性エラストマー積層体が前記表皮層、中間層および基材層から構成される場合、熱可塑性エラストマー組成物(I-1)または(I-2)からなる表皮層と、結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)からなる中間層(III-①)と、ポリエチレン発泡体(K)またはポリプロピレン発泡体(L)からなる基材層(II-①)とを積層する。中間層を有する熱可塑性エラストマー積層体は、耐傷付性に優れるとともに、成形性、特に部品加工時にエンボス模様が消えにくい。

【0112】基材層(II-②)が結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)から形成される場合は、結晶性ポリオレフィン樹脂(M)および熱可塑性エラストマー(N)、ならびに表皮層形成用の第1および第2の熱可塑性エラストマー組成物(I-1)、(I-2)は共押出積層加工が行えるため、本発明の熱可塑性エラストマー積層体の製造に際し、フィルム(シート)成形工程を経ることなく、直接、基材層と表皮層とを積層することができ、経済的である。

【0113】本発明の熱可塑性エラストマー積層体の各層の厚さは、積層体成形品の用途によって異なり一般的に規定されるものではないが、表皮層の厚さは通常0.005~2.0mm、好ましくは0.01~0.5mmであり、基材層の厚さは通常0.1~5.0mm、好ましくは1~5mmである。中間層を設ける場合は、中間層の厚さは通常0.1~3mm、好ましくは0.3~2mmである。そして積層体の全体の厚さ(ただし、骨材層は除く)は、中間層を設けない場合は通常0.1~7.0mm、好ましくは1~5.5mmであり、中間層を設ける場合は通常0.2~7.3mm、好ましくは1.3~7.5mmである。骨材層を積層するときは、その厚さは0.5~5mmであることが好ましい。

【0114】本発明の熱可塑性エラストマー積層体を自動車用内装部品として用いる場合には、一般に表皮層の厚さは約0.01~2mm程度、基材層の厚さは約1~3.0mm程度、中間層を設ける場合の中間層の厚さは0.2~2mm、骨材層の厚さは約0.5~5mm程度である。しかし、このような用途の場合においても、表皮層の厚さは天井材では比較的薄く、ダッシュボード、ホイールハウスカバー、各種ピラー、シートなどでは比較

的厚い積層体が用いられる。

【0115】本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、それ自体公知の手段を組み合わせることで製造することができ、その例を以下に示す。

(1) 予めシート状に成形された表皮層および基材層を、カレンダー成形機等の手段を用いて熱圧着または熱融着する方法。

(2) 予めシート状に成形された表皮層、中間層および基材層を、カレンダー成形機等の手段を用いて熱圧着または熱融着する方法。

(3) 表皮層と中間層を共押出成形によりこれら二層からなる積層体を作製し、これをシート状の発泡体からなる基材層に熱圧着または熱融着する方法。

【0116】また基材層が結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)から形成される場合は、次のような方法を採用することもできる。

(4) 予めどちらか一方がシート成形された基材層あるいは表皮層を押出成形、カレンダー成形をしている他方の層に熱圧着または熱融着する方法。

(5) 多層押出成形機で基材層と表皮層とを同時に押出成形して熱圧着または熱融着する方法(共押出成形)。

【0117】また本発明においては、2種類の溶融樹脂を、射出のタイミングをずらして金型内に射出する成形法(2層射出成形法)により、基材層と表皮層とからなる積層体を得ることもできる。さらには、2層射出成形法の場合と同様に、2種類の溶融樹脂を射出のタイミングをずらして金型内に射出する、いわゆるサンドイッチ射出成形法により表皮層、基材層、表皮層という順に構成された3層積層体を得ることができる。

【0118】また骨材層が積層された積層体は、たとえば表皮層および基材層を積層した積層体、または表皮層、中間層および基材層を積層した積層体と、骨材層となるポリオレフィン樹脂(Z)とをスタンピング成形することにより製造することができる。この場合、予備加熱された表皮層と基材層とからなる積層体、または表皮層と中間層と基材層とを積層した積層体と、基材層を金型に載置し、骨材層となる樹脂とともに、熱成形して一体化するのが好ましい。なお、表皮層と基材層との積層時、または表皮層と中間層との積層時にエンボス加工用ロールを用いて表皮層表面にエンボス加工を施すことができる。

【0119】本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、表皮層が前記第1または第2の熱可塑性エラストマー組成物[I-1]、[I-2]から形成されているので、耐傷付性、変形回復性、ソフトタッチ感、特に耐傷付性に優れている。また発泡体(KまたはL)からなる基材層が積層された積層体は、柔軟性、クッション性に優れている。結晶性ポリオレフィン樹脂(M)または熱可塑性エラストマー(N)からなる基材層が積層された積層体は、耐熱性、耐熱老化性および剛性に優れている。中

間層が積層された積層体は、成形性、特に部品加工時にエンボス模様が消えにくい。さらに骨材層が積層された積層体は強度、剛性を有する。

【0120】そして本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、各層間の層間接着性が著しく優れ、しかも機械的強度、耐熱性、耐熱老化性、耐候性、耐傷付性、耐摩耗性および寸法安定性、特に耐傷付性に優れている。また本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、ポリ塩化ビニル樹脂と比較して軽量でリサイクルが容易であり、しかも焼却しても有害なガスを発生することがなく、可塑性などの溢出による表面のベタ付きもない。

【0121】したがって、本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、特に耐傷付性が要求される用途、たとえば自動車内装部品、自動車外装部品、家具、建材、家電用ハウジング、靴、スーツケース、スポーツ用品、事務用品、雑貨などの用途に有効に用いることができる。これらの中では、特に自動車内装部品、自動車外装部品が好ましく、共押出成形により成形することもできる。

【0122】自動車内装部品の具体的な例としては、インストゥルメンタルパネル、ステアリングホイール、ブレーカーニッシュ、エアバッグカバー、ドアグラブ、コンソールボックス、シフトノブ、アシストグリップ、シートアジャスタ、ルーバーガーニッシュ、ガレージオープナー、サンバイザー、バックミラーカバー、ルームミラーカバー、カップホルダー、コインボックス、レジスト、灰皿アッパー、ドアフレームガーニッシュ、ドアトリム、アームレスト、コラムカバー、インナーパネル、ガレージオープナーのハウジング、ダッシュボード、グラスランチャネル、ウェザーストリップ等をあげることができる。また自動車外装部品の具体的な例としては、サイドモール、ガーニッシュ、ウインドウモール、ホイールハウスカバー等をあげることができる。

【0123】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、特定の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層と、架橋されていてもよいポリエチレンまたはポリプロピレン発泡体からなる基材層あるいは結晶性ポリオレフィン樹脂または熱可塑性エラストマーからなる基材層とから構成されているので、ポリオレフィン系樹脂を材料として用いているにもかかわらず、耐傷付性に優れており、しかも軽量で、リサイクルが容易で、焼却しても有害なガスは発生しない。

【0124】中間層を有する本発明の熱可塑性エラストマー積層体は、成形性、特に部品加工時にエンボス模様が消えにくい。

【0125】本発明の自動車内外装部品は、上記熱可塑性エラストマー積層体からなっているので、ポリオレフィン系組成物を材料として用いているにもかかわらず、耐傷付性に優れており、しかも軽量で、リサイクルが容易で、焼却しても有害なガスは発生しない。

【0126】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例で用いた原材料を以下に記す。

《結晶性ポリオレフィン樹脂 (A)》

(A-1) プロピレンホモポリマー:

1) MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重、以下同じ); 20g/10分

【0127】《ブロック共重合体 (B)》

(B-1) スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物:

1) スチレン含有量; 20重量%

2) 全イソブレン単位に対する1, 2-位および3, 4-位で結合しているイソブレン単位含有量; 55%

3) MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重); 2.0g/10分

【0128】《シリコンオイル (C1)》

(C-1) 東レシリコン社製、SH200 (商標)

《エステル (C2)》

(C-2) ジステアarylフタレート

《フッ素系ポリマー (C3)》

(C-3) ポリビニリデンフルオライド樹脂: クレハ社製、KFポリマー W-1000 (商標)

《高級脂肪酸アミド (C4)》

(C-4) エルカ酸アミド

【0129】《ブロック共重合体 (D)》

(D-1) スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物:

1) スチレン含有量; 30重量%

2) MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重); 2.5g/10分

【0130】《オレフィン系ゴム (E)》

(E-1) エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム:

1) エチレン含有量; 70モル%

2) ヨウ素価; 14

3) ムーニー粘度 [ML1+4(100℃)]; 62

《軟化剤 (F)》

(F-1) 鉱物油系プロセスオイル: 出光興産 (株) 製、PW-380 (商標)

《充填剤 (G)》

(G-1) 微粉タルク: 松村産業 (株) 製、商品名ET-5

【0131】《熱可塑性エラストマー (H)》

(H-1) 以下の方法により製造されたオレフィン系熱可塑性エラストマー: 結晶性ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン [MFR: 13g/10分、X線法により求めた結晶化度: 72%] 30重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含有量: 70

モル%、ヨウ素価: 12、ムーニー粘度 (ML1+4、100℃): 120] 70重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中で、180℃で5分間混練した後、得られた混練物をロールに通してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0132】次いで、この角ペレット100重量部と、1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン0.3重量部と、ジビニルベンゼン0.5重量部とをヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、得られた混合物を、L/D=30、スクリュ-径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中で、220℃で押出して熱可塑性エラストマー (H-1) のペレットを製造した。得られた熱可塑性エラストマー (H-1) のゲル含量は86%であった。

【0133】《結晶性ポリプロピレン樹脂 (M)》

(M-1) ポリプロピレンホモポリマー [MFR (ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重): 15g/10分]

【0134】《熱可塑性エラストマー (N)》

(N-1) 以下の方法により製造されたオレフィン系熱可塑性エラストマー: 結晶性ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン [MFR (ASTM D 1238、230℃、2.16kg荷重): 13g/10分、X線法により求めた結晶化度: 72%] 30重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含有量: 70モル%、ヨウ素価: 12、ムーニー粘度 (ML1+4 (100℃): 120] 70重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中で、180℃で5分間混練した後、得られた混練物をロールに通してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0135】次いで、この角ペレット100重量部と、1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン0.3重量部と、ジビニルベンゼン0.5重量部とをヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、得られた混合物を、L/D=30、スクリュ-径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中で、220℃で押出して熱可塑性エラストマー (B-1) のペレットを製造した。得られた熱可塑性エラストマー (B-1) のゲル含量は86%であった。

【0136】(N-2) 以下の方法により製造されたオレフィン系熱可塑性エラストマー: 結晶性ポリオレフィン樹脂としてポリプロピレン [MFR: 13g/10分、X線法により求めた結晶化度: 72%] 20重量部と、オレフィン系ゴムとしてエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム [エチレン含有量: 78モル%、ヨウ素価: 15、ムーニー粘度 (ML1+4、121℃): 61] 80重量部とこれらの混合物100重量部に対し、ジ-tert-ブチルペルオキシド50重量%、ジビニルベンゼン40重量%およ

びパラフィン系鉱物油1.0重量%よりなる混合物0.7重量部をヘンシェルミキサーで攪拌混合した。

【0137】次いで、これらの混合物を2軸押出機のホッパーからシリンダー内に供給するとともにパラフィン系プロセスオイルが1.9重量部となるようにプランジャーポンプを用いてシリンダー部へ直接注入しながら、窒素雰囲気下210℃で押し出して熱可塑性エラストマー(TPO)のペレットを製造した。ゲル含量は90%であった。

【0138】実施例1-1

プロピレンホモポリマー(A-1)のペレット4.0重量部と、ブロック共重合体(B-1)のペレット6.0重量部と、シリコンオイル(C-1)1.5重量部とを充分混合した後、 $L/D=3.0$ 、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

【0139】さらに、この熱可塑性エラストマー組成物のペレットを(株)東芝製90mmφT-ダイ押出機(フルフライトスクリー、 $L/D=2.6$ 、コートハンガーダイ)を用いて、220℃、引き取り速度25m/分でシート状に押し出し、押し出された熔融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマー組成物と、ポリエチレンの架橋発泡体シート〔積水化学(株)製、商品名ソフトロン、発泡倍率30倍、厚さ3mm〕と積層させた状態で一對のロール間を通した。その際、熱可塑性エラストマーシートはロール温度60℃のエンボス加工ロール側に、また架橋発泡体シートは加熱されていない通常ロール側に接触させるようにし、表皮層が0.5mmの厚さを有する積層体を製造した。

【0140】上記のようにして得た積層体とは別に、タルク〔松村産業(株)製、商品名ET-5〕を30%充填したポリプロピレン〔プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量9mol%、MFR(ASTM D1238-65T、230℃、2.16kg荷重):0.5〕から成形したプラスチックダンボール(ピッチ10mm、厚さ3mm)から自動車天井用骨材を成形するために、雄型および雌型のホットプレスを用い、95℃、2kg/cm²の加熱加圧条件下で40秒間のプレス成形を行い、その間に170℃に予備加熱された前記積層体を骨材成形品上に載置し、再度プレスして両者を熱成形一体化させ、自動車用天井材を成形した。

【0141】得られた天井材の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層の平滑な部分にフェルト布を置き、さらにその上に1000g/cm²の圧力が掛かるように重り載せて、天井材上を100回往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付性の評価を行った。評価基準は以下の通りである。結果を表1に示す。

【0142】(耐傷付性の5段階評価)

A: 傷が殆ど目立たない

B: 傷がやや目立つ

C: 傷が目立つ

D: 傷がかなり目立つ

E: 表面が白化した

【0143】実施例1-2

実施例1-1において、プロピレンホモポリマー(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ4.0重量部、5.0重量部とし、さらにスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(D-1)1.0重量部配合し、シリコンオイル(C-1)の代わりにジステアシルフタレート(C-2)0.5重量部を配合した以外は、実施例1-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0144】実施例1-3

プロピレンホモポリマー(A-1)3.0重量部と、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)4.0重量部と、ポリビニリデンフルオリド樹脂(C-3)5重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)1.0重量部と、鉱物油系プロセスオイル(F-1)1.0重量部と、微粉タルク(G-1)1.0重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、得られた混練物をロールに通してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0145】次いで、この角ペレットを $L/D=3.0$ 、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押し出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、この熱可塑性エラストマー組成物のペレットから、実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0146】実施例1-4

実施例1-3において、プロピレンホモポリマー(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ3.0重量部、3.0重量部とし、さらにエルカ酸アミド(C-4)3重量部、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(D-1)1.0重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)1.0重量部、鉱物油系プロセスオイル(F-1)1.0重量部、微粉タルク(G-1)1.0重量部から、実施例1-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

50 【0147】実施例1-5

35

プロピレンホモポリマー (A-1) 30重量部、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) 30重量部、さらにエチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (E-1) 30重量部、鉱物油系プロセスオイル (F-1) 10重量部、シリコンオイル (C-1) 3重量部から実施例1-3と同様にしてパンバリーミキサーを用いて角ペレットを製造した。ついでこの角ペレット100重量部と、1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン0.3重量部と、ジビニルベンゼン0.5重量部とをヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、 $L/D=30$ 、スクリュウ径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0148】実施例1-6

スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) のペレット60重量部、エルカ酸アミド (C-4) の粉末3重量部、熱可塑性エラストマー (H-1) のペレット40重量部から実施例1-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0149】実施例1-7

実施例1-3において、プロピレンホモポリマー (A-1) とスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) の配合量をそれぞれ0重量部、30重量部とし、さらにジステアリルフタレート (C-2) 0.8重量部、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (D-1) 10重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (E-1) 10重量部、鉱物油系プロセスオイル (F-1) 10重量部、微粉タルク (G-1) 10重量部、熱可塑性エラストマー (H-1) 30重量部配合した以外は、実施例1-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0150】実施例1-8

実施例1-3において、プロピレンホモポリマー (A-1) とスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) の配合量をそれぞれ20重量

36

部、20重量部とし、さらにポリビニリデンフルオライド樹脂 (C-3) 5重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (E-1) 20重量部、鉱物油系プロセスオイル (F-1) 10重量部、熱可塑性エラストマー (H-1) 30重量部配合した以外は、実施例1-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

10 【0151】比較例1-1

プロピレンホモポリマー (A-1) 40重量部とスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) 60重量部とから実施例1-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0152】比較例1-2

実施例1-1において、ポリエチレン組成物 (A-1) とスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) の配合量をそれぞれ40重量部、0重量部とし、シリコンオイル (C-1) の配合量を1.5重量部、スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体 (D-1) の配合量を60重量部とした以外は、実施例1-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0153】比較例1-3

実施例1-5において、シリコンオイル (C-1) の配合量を0重量部とした以外は実施例1-5と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0154】比較例1-4

スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) のペレット60重量部と熱可塑性エラストマー (H-1) のペレット40重量部とから、実施例1-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例1-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0155】

【表1】

表1

	熱可塑性エラストマー組成物の組成 (表皮層)											架橋剤	ゲル 含量 (%)	耐傷 付性
	A-1	B-1	C-1	C-2	C-3	C-4	D-1	E-1	F-1	G-1	H-1			
実施例 1-1	40	60	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A
1-2	40	50	-	0.5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	A
1-3	30	40	-	-	5	-	-	10	10	10	-	-	-	A
1-4	30	30	-	-	-	3	10	10	10	10	-	-	-	A
1-5	30	30	3	-	-	-	-	30	10	-	-	DCP 0.3 DVB 0.5	82	B
1-6	-	60	-	-	-	3	-	-	-	-	40	-	-	B
1-7	-	30	-	0.8	-	-	10	10	10	10	30	-	-	B
1-8	20	20	-	-	5	-	-	20	10	-	30	-	-	B
比較例 1-1	40	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B
1-2	40	-	1.5	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	C
1-3	30	30	-	-	-	-	-	30	10	-	-	DCP 0.3 DVB 0.5	83	D
1-4	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	D

DCP: 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ペンゼン
DVB: ジビニルベンゼン

【0156】実施例 2-1

プロピレンホモポリマー (A-1) のペレット40重量部と、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) のペレット60重量部と、シリコンオイル (C-1) 1.5重量部とを充分混合した後、 $L/D=30$ 、スクリュー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。

【0157】次いで、ポリプロピレンホモポリマー (M-1) を230℃の温度で押出成形するとともに、その表面に上記熱可塑性エラストマー組成物を共押出積層して、基材層 (ポリプロピレンホモポリマー) と表皮層 (熱可塑性エラストマー組成物) とから構成される共押出積層体を得た。この積層体の基材層の厚みは10mm、表皮層の厚みは2mmであった。得られた積層体の層間接着強度および表皮層の耐傷付性を以下の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0158】(a) 層間接着強度試験

試験方法: 180度剥離試験

試験片: 幅25mm、長さ100mm

引張速度: 25mm/分

層間接着強度: 剥離荷重を試験片の幅で除した値 [単位 40 kgf/cm^2]

【0159】(b) 耐傷付性試験

表皮層の平滑な部分にフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm²の圧力が掛かるように重り載せて、表皮層上を100回往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付性の評価を行った。

(耐傷付性の5段階評価)

A: 傷が殆ど目立たない

B: 傷がやや目立つ

C: 傷が目立つ

D: 傷がかなり目立つ

E: 表面が白化した

【0160】実施例 2-2

実施例 2-1 において、プロピレンホモポリマー (A-1) およびスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) の配合量をそれぞれ40重量部、50重量部とし、さらにスチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (D-1) 10重量部を配合し、シリコンオイル (C-1) の代わりにジステアarylフタレート (C-2) 0.5重量部を配合した以外は、実施例 2-1 と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらにこの熱可塑性エラストマー組成物のペレットと熱可塑性エラストマー (N-1) から実施例 2-1 と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0161】実施例 2-3

プロピレンホモポリマー (A-1) 30重量部と、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) 40重量部と、ポリビニリデンフルオリド樹脂 (C-3) 5重量部と、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (E-1) 10重量部と、鉱物油系プロセスオイル (F-1) 10重量部と、微粉タルク (G-1) 10重量部とをバンバリーミキサーを用いて、窒素雰囲気中、180℃で5分間混練した後、得られた混練物をロールに通してシート状にし、シートカッターで裁断して角ペレットを製造した。

【0162】次いで、この角ペレットを $L/D=30$ 、スクリュー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、この熱可塑性エラスト

マー組成物のペレットから、実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0163】実施例2-4

実施例2-3において、プロピレンホモポリマー(A-1)およびスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ30重量部、30重量部とし、さらにエルカ酸アミド(C-4)3重量部、ブチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(D-1)10重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)10重量部、鉱物油系プロセスオイル(F-1)10重量部および微粉タルク(G-1)10重量部を配合した以外は、実施例2-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0164】実施例2-5

プロピレンホモポリマー(A-1)30重量部、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)30重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)30重量部、鉱物油系プロセスオイル(F-1)10重量部、およびシリコンオイル(C-1)3重量部から実施例2-3と同様にしてバンパリーミキサーを用いて角ペレットを製造した。次いでこの角ペレット100重量部と、1,3-ビス(tert-ブチルプルオキシイソプロピル)ベンゼン0.3重量部と、ジニルベンゼン0.5重量部とをヘンシェルミキサーで攪拌混合した後、L/D=30、スクリー径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造した。さらに、実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0165】実施例2-6

スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)のペレット60重量部、エルカ酸アミド(C-4)の粉末3重量部、および熱可塑性エラストマー(H-1)のペレット40重量部から実施例2-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0166】実施例2-7

実施例2-3において、プロピレンホモポリマー(A-1)およびスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ0重量部、30重量部とし、さらにジステアシルフタレート

(C-2)0.8重量部、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(D-1)10重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)10重量部、鉱物油系プロセスオイル(F-1)10重量部、微粉タルク(G-1)10重量部、および熱可塑性エラストマー(H-1)30重量部を配合した以外は、実施例2-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0167】実施例2-8

実施例2-3において、プロピレンホモポリマー(A-1)およびスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ20重量部、20重量部とし、さらにポリビニリデンフルオリド樹脂(C-3)5重量部、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム(E-1)20重量部、鉱物油系プロセスオイル(F-1)10重量部、および熱可塑性エラストマー(H-1)30重量部配合した以外は、実施例2-3と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0168】比較例2-1

プロピレンホモポリマー(A-1)40重量部とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)60重量部から実施例2-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0169】比較例2-2

実施例2-1において、ポリエチレン組成物(A-1)とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物(B-1)の配合量をそれぞれ40重量部、0重量部とし、シリコンオイル(C-1)の配合量を1.5重量部、スチレン・ブタジエン・ブロック共重合体(D-1)の配合量を60重量部とした以外は、実施例2-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0170】比較例2-3

実施例2-5において、シリコンオイル(C-1)の配合量を0重量部とした以外は実施例2-5と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2

に示す。

【0171】比較例2-4

スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (B-1) のペレット60重量部と熱可塑性エラストマー (H-1) のペレット40重量部から、実施例2-1と同様にして、熱可塑性エラストマー組成物の*

表2

	熱可塑性エラストマー組成物の組成 (表皮層) (重量部)											架橋剤	ゲル含量 (%)	基材層	層間接着強度	耐傷付性
	A-1	B-1	C-1	C-2	C-3	C-4	D-1	E-1	F-1	G-1	H-1					
実施例2-1	40	60	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M-1	材料破壊	A
2-2	40	50	-	0.5	-	-	10	-	-	-	-	-	-	N-1	材料破壊	A
2-3	30	40	-	-	5	-	-	10	10	10	-	-	-	M-1	材料破壊	A
2-4	30	30	-	-	-	3	10	10	10	10	-	-	-	M-1	材料破壊	A
2-5	30	30	3	-	-	-	-	30	10	-	-	DCP 0.3 DVB 0.5	8.2	M-1	材料破壊	B
2-6	-	60	-	-	-	3	-	-	-	-	40	-	-	M-1	材料破壊	B
2-7	-	30	-	0.8	-	-	10	10	10	10	30	-	-	M-1	材料破壊	B
2-8	20	20	-	-	5	-	-	20	10	-	30	-	-	M-1	材料破壊	B
比較例2-1	40	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	M-1	材料破壊	B
2-2	40	-	1.5	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	M-1	材料破壊	C
2-3	30	30	-	-	-	-	-	30	10	-	-	DCP 0.3 DVB 0.5	8.3	M-1	材料破壊	C
2-4	-	60	-	-	-	-	-	-	-	-	40	-	-	M-1	材料破壊	D

DCP: 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン
DVB: ジビニルベンゼン

【0173】実施例3-1

プロピレンホモポリマー (A-1) のペレット40重量部と、ブロック共重合体 (B-1) のペレット60重量部と、シリコンオイル (C-1) 3重量部とを充分混合した後、 $L/D=30$ 、スクリーン径50mmの二軸押出機を用いて、窒素雰囲気中、220℃で押出して熱可塑性エラストマー組成物 [I-1] のペレットを製造した。

【0174】[積層体の調製] 熱可塑性エラストマー (N-2) のペレットを (株) 東芝製90mmφT-ダイ押出機 (フルフライトスクリーン、 $L/D=26$ 、コートハンガーダイ) を用いて、220℃、引き取り速度2.5m/分でシート状に押し出し、押し出された熔融状態にあるシート状の熱可塑性エラストマー (N-2) と、ポリエチレンの架橋発泡体シート [積水化学 (株) 製、商品名 ソフトロン、発泡倍率30倍、厚さ3mm] と積層させた状態で一對のロール間を通し、積層体 (i) を成形した。さらに、熱可塑性エラストマー組成物 [I-1] のペレットを同様にT-ダイ押し出し機でシート状にし、直ちに予め作製した積層体 (i) と積層させた。その際、熱可塑性エラストマーシートはロール温度60℃のエンボス加工ロール側に、また積層体 (i) シートは加熱されていない通常ロール側に接触させるようにし、熱可塑性エラストマー組成物 [I-1] 層が0.1mm、熱可塑性エラストマー (N-2) 層が1.0mmの厚さを有する、エンボス加工された積層体 (ii) を製造した。

*ペレットを製造し、さらに実施例2-1と同様にして積層体を成形し、層間接着強度および耐傷付性の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0172】

【表2】

【0175】上記のようにして得た積層体 (ii) とは別に、タルク [松村産業 (株) 製、商品名ET-5] を30%充填したポリプロピレン [プロピレン・エチレンブロック共重合体、エチレン含量9モル%、MFR (ASTM D 1238-65T、230℃、2.16kg荷重) 0.5] から成形したプラスチックダンボール (ピッチ10mm、厚さ3mm) から自動車天井用骨材を成形するために、雄型および雌型のホットプレスを用い、95℃、2kg/cm²の加熱加圧条件下で40秒間のプレス成形を行い、その間に150℃に予備加熱された前記積層体 (ii) を骨材成形品上に載置し、再度プレスして両者を熱成形一体化させ、自動車天井材を成形した。

【0176】得られた天井材の熱可塑性エラストマー組成物からなる表皮層の平滑な部分にフェルト布を置き、さらにその上に200g/cm²の圧力が掛かるように重りを載せて、天井材上を100回往復させ、その往復操作後の表面状態をもって耐傷付性の評価を行った。結果を表3に示す。

【0177】(耐傷付き性の5段階評価)

- A: 傷が殆ど目立たない
- B: 傷がやや目立つ
- C: 傷が目立つ
- D: 傷がかなり目立つ
- E: 表面が白化している

【0178】また、得られた天井材の縁の部分のエンボス模様の残り方を以下の基準で評価した。

A : 成形前とほぼ変わり無く残っている

B : 殆ど残っている

C : かなり残っている

D : やや残っている

E : あまり残っていない

【0179】実施例3-2

プロピレンホモポリマー (A-1) 40重量部と、ブロック共重合体 (B-1) 60重量部と、ジステアリルフタレート (C-2) 1重量部とを配合し、実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0180】実施例3-3

プロピレンホモポリマー (A-1) 40重量部と、ブロック共重合体 (B-1) 60重量部と、ポリビニリデンフルオライド樹脂 (C-3) 5重量部とを配合し、実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0181】実施例3-4

プロピレンホモポリマー (A-1) 40重量部と、ブロック共重合体 (B-1) 60重量部と、エルカ酸アミド (C-4) 3重量部とを配合し、実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

表3

	熱可塑性エラストマー組成物の組成 (表皮層)											架橋剤	ゲル含量 (%)	耐傷付性	エンボス模様の残り
	A-1	B-1	C-1	C-2	C-3	C-4	D-1	E-1	F-1	G-1	H-1				
実施例															
3-1	40	60	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	B
3-2	40	60	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	B
3-3	40	60	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	A	B
3-4	40	60	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	A	B
比較例															
3-1	40	-	-	-	-	-	60	-	-	-	-	-	-	D	B
3-2	30	-	-	-	-	-	30	30	10	-	-	DCP 0.3 DVB 0.5	83	D	C
3-3	-	-	-	-	-	-	60	-	-	-	40	-	-	D	A

DCP : 1, 3-ビス (tert-ブチルペルオキシイソプロピル) ペンゼン

DVB : ジビニルベンゼン

【0182】比較例3-1

プロピレンホモポリマー (A-1) 40重量部とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (D-1) 60重量部とから実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0183】比較例3-2

プロピレンホモポリマー (A-1) 30重量部とスチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (D-1) 30重量部と、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム (E-1) 30重量部と、鉱物油系プロセスオイル (F-1) 10重量部とから実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0184】比較例3-3

スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体の水素添加物 (D-1) のペレット60重量部と熱可塑性エラストマー (H-1) のペレット40重量部とから、実施例3-1と同様にして熱可塑性エラストマー組成物のペレットを製造し、さらに実施例3-1と同様にして天井材を成形し、耐傷付性の評価を行った。その結果を表3に示す。

【0185】

【表3】

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 L 23/02

識別記号

L C N

庁内整理番号

F I

C 0 8 L 23/02

技術表示箇所

L C N